

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10923
(P2004-10923A)

(43) 公開日 平成16年1月15日 (2004.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷C 2 3 C 14/06
F 1 6 J 9/26

F 1

C 2 3 C 14/06
F 1 6 J 9/26N
C

テーマコード (参考)

3 J O 4 4
4 K O 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-162782 (P2002-162782)
(22) 出願日 平成14年6月4日 (2002.6.4)(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 100091096
弁理士 平木 祐輔
(74) 代理人 100099128
弁理士 早川 康
(74) 代理人 100102576
弁理士 渡辺 敏章
(72) 発明者 下田 健二
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72) 発明者 金澤 孝明
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 摺動部材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性及び密着性に優れた保護膜を有する摺動部材を提供する。

【解決手段】 基材30の上に、Cr層31、Crカーボン組成傾斜層32、DLC硬度傾斜層33、硬質DLC層34を順に積層した構造の保護膜を設ける。各層はスパッタリングで成膜し、DLC硬度傾斜層33は、放電ガスへのアセチレンガス導入量を変化させることによって硬度を増大させながら成膜する。

【選択図】 図10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、該基材の表面に形成した保護膜とを含む摺動部材において、前記保護膜は、金属層と、前記金属層の上に形成された金属－カーボン組成傾斜層と、前記金属－カーボン組成傾斜層の上に形成され該金属－カーボン組成傾斜層から離れるに従って硬度が増加する硬度変化領域を有するダイヤモンドライクカーボン層とを備えることを特徴とする摺動部材。

【請求項 2】

請求項 1 記載の摺動部材において、前記ダイヤモンドライクカーボン層は、ラマンスペクトル分析によるラマンスペクトルをピーク分離して得られる、 1560 cm^{-1} 付近の G バンドを表すピークの面積強度 $I(G)$ と 1380 cm^{-1} 付近の D バンドを表すピークの面積強度 $I(D)$ との比 $I(G)/I(D)$ が 1.3 以上、1.75 以下であることを特徴とする摺動部材。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の摺動部材において、前記ダイヤモンドライクカーボン層は、3～15 at % の範囲の水素を含有していることを特徴とする摺動部材。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の摺動部材において、前記硬度変化領域の水素含有量は、前記金属－カーボン組成傾斜層から離れるに従って約 9 at % に近づくように単調に増加又は減少していることを特徴とする摺動部材。

20

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の摺動部材において、前記硬度変化領域には金属が添加されていることを特徴とする摺動部材。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の摺動部材において、前記金属は、Cr, Ti, Ta, W, V, Nb, Mo から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする摺動部材。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の摺動部材において、前記保護層は、最表面のダイナミック硬さが $100\sim1500$ であることを特徴とする摺動部材。

【請求項 8】

スパッタリングにより、希ガス雰囲気中で基材表面に金属層を形成する金属層形成工程と

30

、前記金属層形成工程後、前記雰囲気中にアセチレンガスを導入しながら金属－カーボン組成傾斜層を形成する金属－カーボン組成傾斜層形成工程と、

前記金属－カーボン組成傾斜層形成工程後、前記雰囲気中へのアセチレンガス導入量を変化させながらダイヤモンドライクカーボン層を形成する第 1 ダイヤモンドライクカーボン層形成工程と、

前記第 1 ダイヤモンドライクカーボン層形成工程後、前記雰囲気中へのアセチレンガス導入量を略一定としながらダイヤモンドライクカーボン層を形成する第 2 ダイヤモンドライクカーボン層形成工程とを含むことを特徴とする摺動部材の製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 8 記載の摺動部材の製造方法において、前記第 2 ダイヤモンドライクカーボン層形成工程におけるアセチレンガスの導入量は、希ガスとアセチレンガスの合計量に対するアセチレンガスの体積比率として 7 % 以上 31 % 以下であることを特徴とする摺動部材の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 記載の摺動部材の製造方法において、前記第 1 ダイヤモンドライクカーボン層形成工程で、アセチレンガスを、希ガスとアセチレンガスの合計量に対するアセチレンガスの体積比率として 4 % 以上 19 % 以下の範囲で導入し、かつ、該アセチレンガス導入量を

--

動部材の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の摺動部材の製造方法において、前記金属－カーボン組成傾斜層形成工程における前記アセチレンガス導入量は、希ガスとアセチレンガスの合計量に対するアセチレンガスの体積比率として 4 % 以下であることを特徴とする摺動部材の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 8 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載の摺動部材の製造方法において、前記希ガスは Ar, Ne, Kr, Xe のうちの 1 つであることを特徴とする摺動部材の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 8 ～ 1 2 のいずれか 1 項記載の摺動部材の製造方法において、前記第 1 ダイヤモンドドライクカーボン層形成工程で基材に印加するバイアス電圧を増加させながらダイヤモンドドライクカーボンを形成することを特徴とする摺動部材の製造方法。 10

【請求項 1 4】

請求項 8 ～ 1 3 のいずれか 1 項記載の摺動部材の製造方法において、前記第 1 ダイヤモンドドライクカーボン層形成工程で、金属を添加しながらダイヤモンドドライクカーボンを形成することを特徴とする摺動部材の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 8 ～ 1 4 のいずれか 1 項記載の摺動部材の製造方法において、前記金属は、Cr, Ti, Ta, W, V, Nb, Mo から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする摺動部材の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面にダイヤモンドドライクカーボン層を有する摺動部材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ダイヤモンドドライクカーボン（以下、DLC という）は、硬度、耐摩耗性、固体潤滑性、熱伝導性、化学的安定性に優れ、低摩擦係数という特性を持ち、各種部材の表面改質に大きな効果がある。そのため、DLC は摺動部材、耐摩耗性機械部品、切削工具等、各種部材の表面層として利用されている。 30

【0003】

特開 2 0 0 1 - 2 2 5 4 1 2 号公報には、基材の表面に、Cr 層、Cr-WC 層、DLC 層からなる保護膜を形成すること、DLC 成膜時にアセチレンガスをスパッタ装置に封入し WC ターゲットをスパッタして 1 0 ～ 2 5 重量 % の W を含有する DLC 層を形成することが記載されている。特開 2 0 0 0 - 1 4 4 3 7 8 号公報には、硬質皮膜をスパッタリングにより基板上に形成する工程において、その後半から終了付近工程でアセチレン等の炭化水素ガスを供給してアモルファスカーボンを生成する方法が記載されている。特開平 6 - 1 9 5 6 9 1 号公報には、カーボン保護層のラマンスペクトルをガウス関数で 2 つのピークに分離して、 $1545 \sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ 領域のピーク強度を D とし、 $1340 \sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ 領域のピーク強度を G としたとき、比率 D/G が 1.3 ～ 3.5 である磁気記録媒体が記載されている。特開平 6 - 1 3 9 5 5 6 号公報には、Ar と炭化水素ガスを用いてスパッタにより炭素保護膜を形成し、炭素保護膜中の水素量が $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ である磁気記録媒体が記載されている。特開 2 0 0 1 - 2 6 1 3 1 8 号公報には、低硬度硬質炭素層と高硬度硬質炭素層が交互に積層された DLC 硬質多層膜が記載されている。特開平 9 - 2 9 8 0 9 7 号公報には、硬度の高い層と低い層が交互に積層した DLC 膜を用いる摺動面部材が記載されている。 40

【0004】

DLC コーティングにおいて、耐摩耗性・低摩擦性・高密着性の向上を狙って、DLC 皮膜中に W, Ti, Cr 等の金属を添加したり、多層に形成したりする技術が従来より知られて 50

されている。ただし、実際のところ、耐摩耗性及び低摩擦性に関しては、金属を含まないアモルファスカーボン（硬質）が優れている。また、硬質DLCと軟質DLCを多重積層すると、軟質DLCと硬質DLCの界面で剥離が発生しやすいという問題がある。

【 0 0 0 5 】

また、アモルファスカーボン皮膜の硬さを向上させるため、例えばスパッタリングでは、イオンアシスト効果を利用し、カーボン原子をたたき込むことで皮膜密度を増大させる方法が取られている。しかし、イオンアシスト効果を得るため、成膜中に基材へかけるバイアス電圧を上げると、イオン衝突エネルギーにより処理温度が上昇し、例えばSCM材などの浸炭材は軟化し、材料強度が低下してしまう。また、カーボン成膜中に高いエネルギーのガスイオン（一般にはArイオン）を基材にバイアス電圧で加速衝突させるため、成膜されたカーボンはたたき込まれるものもあれば、逆にエッチングされ削りとられる原子も存在する。バイアス電圧が高いほど、エッチングの割合が増加し、成膜効率が低下する。バイアス電圧を上げすぎると皮膜の内部応力が高まり、基材との密着性が低くなるという問題も生じる。

【 0 0 0 6 】

DLC皮膜の靱性を向上させるため、炭化水素系ガス（主にCH₄）を導入することが行われているが、一般に、炭化水素系ガスを導入すると皮膜の硬さは低下する。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

以上のような理由によって、実際は高い硬さを有する健全なDLC皮膜を得ることができず、DLC皮膜を保護膜として有する従来の摺動部材はDLC皮膜の耐摩耗性と密着性の両立が不充分であった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑み、耐摩耗性及び密着性に優れた保護膜を有する摺動部材を提供することを目的とする。本発明は、また、耐摩耗性及び密着性に優れた保護膜を有する摺動部材の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の摺動部材は、基材表面上に金属層／金属－カーボン組成傾斜層／硬度変化領域を含むDLC層からなる保護膜を形成したものである。硬度変化領域では金属－カーボン組成傾斜層との界面から離れるに従って硬度が高くなる。DLC層は、最表面側に内部のDLC層より硬度が低い軟質DLC層を備えていてもよい。DLC層の、金属－カーボン組成傾斜層側に、DLC層の硬度が表面に向かって徐々に増加する硬度変化領域を設けることにより、DLC層の剥離を抑制することができる。

【 0 0 1 0 】

DLC層の硬度変化領域の硬度は、スパッタによるDLC成膜時に、適量のアセチレンガスを添加することにより、また、バイアス電圧を印加することにより高めることができる。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明による摺動部材は、基材と、基材の表面に形成した保護膜とを含む摺動部材において、保護膜は、金属層と、金属層の上に形成された金属－カーボン組成傾斜層と、金属－カーボン組成傾斜層の上に形成され該金属－カーボン組成傾斜層から離れるに従って硬度が増加する硬度変化領域を有するダイヤモンドライクカーボン層とを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、基材上にCr層、W－Cr傾斜層、W複合CからなるDLC皮膜を形成したカム（密着性：22N、ダイナミック硬さ：1300）を用いて、回転数8000rpm、面圧1500Mpaの条件で摺動試験を行ったところ、皮膜が摩耗し、耐摩耗性が不十分なことが分かった。このことから、摺動部材に用いるDLC皮膜には1500以上、望ましくは2000以上のダイナミック硬さを有する必要がある。

【 0 0 1 3 】

ダイヤモンドライクカーボン層は、ラマンスペクトル分析によるラマンスペクトルをピーク分離して得られる、 1560 cm^{-1} 付近のGバンドを表すピークの面積強度 $I(G)$ と 1380 cm^{-1} 付近のDバンドを表すピークの面積強度 $I(D)$ との比 $I(G)/I(D)$ が1.3以上、1.75以下であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

ダイヤモンドライクカーボン層は、3～15at%の範囲の水素を含有しており、硬度変化領域の水素含有量は、金属-カーボン組成傾斜層から離れるに従って約9at%に近づくように単調に増加又は減少していることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

硬度変化領域には金属が添加されていてもよい。添加する金属は、Cr, Ti, Ta, W, V, Nb, Moから選ばれる少なくとも1種とすることができる。

10

【 0 0 1 6 】

保護層は、最表面のダイナミック硬さが100～1500であるのが好ましい。この場合、ダイヤモンドライクカーボン層は、基材側から最表面側に向かって、硬度変化領域、高硬度領域、低硬度領域を重ねた積層構造を有する。

【 0 0 1 7 】

本発明による摺動部材の製造方法は、スパッタリングにより、希ガス雰囲気中で基材表面に金属層を形成する金属層形成工程と、金属層形成工程後、雰囲気中にアセチレンガスを導入しながら金属-カーボン組成傾斜層を形成する金属-カーボン組成傾斜層形成工程と、金属-カーボン組成傾斜層形成工程後、雰囲気中へのアセチレンガス導入量を変化させながらダイヤモンドライクカーボン層を形成する第1ダイヤモンドライクカーボン層形成工程と、第1ダイヤモンドライクカーボン層形成工程後、雰囲気中へのアセチレンガス導入量を略一定としながらダイヤモンドライクカーボン層を形成する第2ダイヤモンドライクカーボン層形成工程とを含むことを特徴とする。

20

【 0 0 1 8 】

第2ダイヤモンドライクカーボン層形成工程におけるアセチレンガスの導入量は、希ガスとアセチレンガスの合計量に対するアセチレンガスの体積比率として7%以上31%以下とすることが好ましい。これにより第2ダイヤモンドライクカーボン層は、2000以上のダイナミック硬さを確保することができる。

30

【 0 0 1 9 】

第1ダイヤモンドライクカーボン層形成工程では、アセチレンガスを、希ガスとアセチレンガスの合計量に対するアセチレンガスの体積比率として4%以上19%以下の範囲で導入し、かつ、アセチレンガス導入量を時間と共に増加させることが好ましい。これにより、第1ダイヤモンドライクカーボン層は、1500以上のダイナミック硬さを確保することができる。

【 0 0 2 0 】

金属-カーボン組成傾斜層形成工程におけるアセチレンガス導入量は、希ガスとアセチレンガスの合計量に対するアセチレンガスの体積比率として4%以下とすることが好ましい。これは、ある程度のダイナミック硬さを確保しつつ、その上の第1ダイヤモンドライクカーボン層との接続を緩やかにするためである。

40

【 0 0 2 1 】

金属-カーボン組成傾斜層形成工程から第1ダイヤモンドライクカーボン層形成工程への切り替えの時、及び第1ダイヤモンドライクカーボン層形成工程から第2ダイヤモンドライクカーボン層形成工程への切り替えの時には、雰囲気中へのアセチレンガス導入量を連続的に変化させるのが好ましい。希ガスとしてはAr, Ne, Kr, Xeのうちの1つを使用することができる。

【 0 0 2 2 】

第1ダイヤモンドライクカーボン層形成工程で基材に印加するバイアス電圧を増加させな

第 1 ダイヤモンドライクカーボン層形成工程で、金属を添加しながらダイヤモンドライクカーボンを形成してもよい。添加金属は、Cr, Ti, Ta, W, V, Nb, Mo から選ばれる少なくとも 1 種とすることができる。

【 0 0 2 3 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【 0 0 2 4 】

図 1 は、本発明の摺動部材を製造するのに用いたスパッタリング装置の概略図である。真空ポンプ 1 8 によって排気される真空容器 1 1 内に複数の蒸発源 1 2 a ~ 1 2 d が配置され、皮膜を形成すべきワーク 1 3 は中央の回転テーブル 1 4 上に配置される。真空容器 1 1 内には、ワーク 1 3 を加熱するためのヒーター 1 5 a, 1 5 b も配置されている。放電用ガスは一方のノズル 1 6 から真空容器 1 1 内に導入され、放電ガス以外のプロセスガスは他方のノズル 1 7 から導入される。蒸発源としては、アンバランスド・マグネトロン (U B M) 方式の蒸発源を用いた。ワーク 1 3 に金属層を形成させるため、蒸発源の一つには Cr ターゲットを配置した。この金属としては、炭化物を形成しやすい材料が選定され、Cr 以外に Ti, Ta, W, V, Nb, Mo などにも利用できる。残りの蒸発源には、D L C を形成するためのカーボンターゲットを配置した。

【 0 0 2 5 】

図 2 は、ターゲット及びワークに接続された電位印加電源を示す模式図である。U B M 蒸発源のターゲット 2 1, 2 2 は直流電源 2 3, 2 4 の負極に接続され、グラウンドに対して負電位にされている。U B M によって発生したプラズマ中の Ar イオンはターゲット 2 1, 2 2 に衝突することによってターゲットをスパッタし、スパッタされたターゲット原子がワーク 1 3 上に堆積し、薄膜が形成される。また、U B M によって発生したプラズマは皮膜を形成すべきワーク 1 3 にまで達している。ワーク 1 3 のグラウンドに対する電位は、電圧可変電源 2 5 を調整することによって変化させることができる。

【 0 0 2 6 】

放電用ガスとしては、一般的な Ar ガスを用い、また、D L C 成膜中に導入するプロセスガスとしてメタン、アセチレン、プロパン等の炭化水素を検討した。

【 0 0 2 7 】

本発明者らは、D L C 皮膜の特性検討を行い、プロセスガスとしてアセチレンを用い、ワークにバイアスを印加して D L C を成膜することにより、硬さ、密着性に優れた D L C 皮膜を得ることができることを見出した。以下その内容について説明する。

【 0 0 2 8 】

一般的に、カーボン皮膜中に水素を含有すると、皮膜中のカーボン原子の結合手に水素が配置し、皮膜硬さは低下すると考えられている。メタン、プロパンなどの炭化水素ガスを導入した場合、皮膜硬さが低下し、炭化水素ガスとしてアセチレンを導入した場合においても、その量を増加させるに伴い、皮膜の硬さが低下することが知られている。

【 0 0 2 9 】

しかし、我々は、炭化水素ガスの中でもアセチレンは、その熱分解特性が他の炭化水素ガスと異なるとの知見を有しており、プラズマを利用した成膜法においても、アセチレンの低温での分解性が低温プラズマ状態では有効にカーボンとの反応に寄与するのではないかと推測し、アセチレンの導入量と D L C 皮膜の硬さの関係について詳細に検討を行った。

【 0 0 3 0 】

基材として用いた S C M 1 5 浸炭材を鏡面仕上げし、その表面に次の条件にて D L C コーティングを施し、形成された皮膜のダイナミック硬度を微小硬度計にて測定した。まず、スパッタリング装置内を 2×10^{-3} Pa に真空排気し、ヒーターによって基材を約 200 °C に予熱したのち基材をアルゴンイオンエッチングし、その後、D L C を成膜した。放電用ガスとしてはアルゴンガスを用いた。D L C 成膜時の圧力は 0.4 Pa、スパッタ出力 (カーボン) は 4 kW、アルゴンガス導入量は 120 cc/min、アセチレンガス導

間は240分であり、形成されたDLC皮膜の厚さは約3 μm である。

【0031】

他の条件は一定とし、導入するアセチレンガスの量のみを変化させて種々のDLC皮膜を形成し、そのダイナミック硬さを微小硬度計にて測定した。図3は、アセチレン量とDLC皮膜のダイナミック硬さの関係を示す図である。

【0032】

図3より、DLC皮膜のダイナミック硬さを高めるためには、アルゴンガスにアセチレンガスを適正量添加しながら成膜することが有効であることが分かる。アルゴンガスのみによって形成したDLC皮膜のダイナミック硬さは600であったが、アルゴンガスにアセチレンガスを5～100 cc/min （アセチレンガスと（アルゴンガス+アセチレンガス）の体積比率は4～45%。以下、この体積比率をアセチレンガスの体積比率という）を導入すると、形成されたDLC皮膜のダイナミック硬さは1500以上となった。特に、アセチレンガスを10～55 cc/min （アセチレンガスの体積比率は4～31%）を導入すると、形成されたDLC皮膜のダイナミック硬さは2000以上となった。また、アセチレンガス導入量を210 cc/min （アセチレンガスの体積比率64%）以上とすると、DLC皮膜のダイナミック硬さは600以下と、アルゴンガスのみの場合より低下した。ここには放電ガスとしてアルゴンガスを用いた例を示したが、放電ガスとしてアルゴンの代わりにキセノンやクリプトン、ネオン等の希ガスを用いた場合にも同様の結果が得られた。

【0033】

この現象は、まだ明確には解明できていないが、アセチレンガスが5 cc/min （アセチレンガスの体積比率4%）以下ではスパッタによるカーボン原子の結合状態に変化を及ぼすだけの量（HやC-H）が無いものと考えられる（これは成膜中の金属ターゲットがカーボンで汚染されない現象から推定される）。一方、アセチレンガスが100 cc/min 以上では、成膜中にすすの発生が過大になり皮膜中にこれらが入り込むことにより、硬さが低下するのではないかと考えられる（これは、表面状態が荒れることから推定される）。

【0034】

なお、カーボンのスパッタリングでDLC皮膜を形成する場合、そのスパッタ率は極めて低く、成膜時間が非常に長いことがDLC皮膜の大きな問題であった。アセチレンガスの添加は、DLC皮膜の硬質化に寄与すると共に成膜速度の増加にも寄与することが確認された。例えば、アセチレンガスを流量20 cc/min （アセチレンガスの体積比率14%）で導入しながらDLC皮膜を成膜すると、アセチレンガス無しの場合と比較し、成膜速度が約10%の向上することが判明した。

【0035】

ここで、前述のアセチレン量を変化させて形成した各種のDLC皮膜をレーザラマン分光法にて分析し、DLC皮膜の原子構造を評価した。分析装置としてJRS-SYS1000型顕微ラマン分光装置（日本電子製）を用い、励起波長514.5 nm、励起光出力40 mW、測定領域800～2000 cm^{-1} においてラマンスペクトルを測定した。

【0036】

図4（a）（b）に、DLC皮膜を分析して得られたラマンスペクトルの典型例を示す。図4（a）はアセチレン導入量を6 cc/min （アセチレンガスの体積比率5%）として形成したDLC皮膜のラマンスペクトル、図4（b）はアセチレン導入量を12 cc/min （アセチレンガスの体積比率9%）として形成したDLC皮膜のラマンスペクトルである。得られたラマンスペクトルのピークを、図4（a）に示すように、ガウス関数で2つのピークに分離したときの、1340～1440 cm^{-1} 領域に現れるDバンドの面積強度I（D）と1545～1575 cm^{-1} 領域に現れるGバンドの面積強度I（G）を求め、面積強度比I（D）/I（G）を計算した。

【0037】

図5は、アセチレンガスの流量とDLC皮膜のダイナミック硬さ及びラマンスペクトルが

ら得た面積強度比 $I(D)/I(G)$ の関係を示す図である。図 5 に示すように、アルゴンガスのみによって成膜した DLC 皮膜よりアルゴンガスに適当な量のアセチレンガスを導入して成膜した DLC 皮膜の方が面積強度比 $I(D)/I(G)$ は小さな値を示す。特に、面積強度比 $I(D)/I(G)$ は、アセチレンガス導入量を 0 cc/min から 24 cc/min (アセチレンガスの体積比率 17%) へと増加させるにつれて減少しており、このことはアセチレンガスの導入に伴ってグラファイト構造である SP2 構造が相対的に増加することを示している。図 5 から、DLC 皮膜のダイナミック硬さを 1500 以上とするには、ラマン分光法で測定した DLC 皮膜の面積強度比 $I(D)/I(G)$ が 1.3 ~ 1.75 の範囲であることが必要である。また、DLC 皮膜のダイナミック硬さを 2000 以上とするには、面積強度比 $I(D)/I(G)$ が 1.35 ~ 1.40 である必要 10

【0038】

一般に DLC 皮膜の硬さを増加させるためには、ダイヤモンド構造である SP3 構造を増加させることが必要であるとされている。現時点では、SP3 構造の量を直接特定する分析法はまだ確立されていないが、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) によるダイヤモンドとグラファイトの測定より、SP2 量の定量化が可能となってきた。そこで、EELS により、アセチレン量を変化させた時の DLC 皮膜中の SP2 構造の割合の変化を調査した。測定にはパーキンエルマー製 PH14300 走査型オージェ電子分光装置を用い、1 次電子エネルギー : 0.7 keV 、電流 : 約 50 nA 、入射角 : 試料法線に対し 30° 、分析領域 : $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}$ の条件で電子エネルギー損失スペクトルを測定した。得られた電子エネルギー損失スペクトルを図 6 に示す。この結果からも、アセチレン量の増加に伴い、SP2 構造が増加する傾向が見られた。この結果から、アセチレン添加による硬さ増加のメカニズムは、前述の SP3 構造の増加による化学的結合による硬さの向上とは異なるメカニズムと考えられる。すなわち、構造的な面から SP2 構造のグラファイトがよりランダムに分散し、一般的に言われる c 面の滑りがなくなることによって硬さが増加していると推測される。 20

【0039】

以上の結果より、DLC の成膜時に放電ガス中にアセチレンガスを微量添加すると、SP2 構造の割合が増加することが確認された。このことは、カーボンターゲットを使用したスパッタによる DLC 成膜の場合、アセチレン分子の乖離 (H, C-H) がカーボンの結合と複雑にからみあう結果と推測されるが、詳細は不明である。 30

【0040】

さらに、反跳粒子検出法 (Elastic Recoil Detection Analysis : ERDA) により DLC 皮膜中の水素量を測定した。測定は、イオン種に He^+ を用い、ビームエネルギーを 2.3 MeV 、散乱角を 170° 、 30° 、ビーム入射角を試料面の法線に対し 15° 、試料電流を約 30 nA 、ビーム照射量を約 $40\text{ }\mu\text{C}$ とする条件で行った。

【0041】

図 7 に、DLC 皮膜の水素含有量とダイナミック硬さの関係を示す。アセチレンガスの添加に伴い、DLC 皮膜の水素含有量も増加しているが、一般に CVD 法で得られる DLC の水素含有量は $30\text{ at}\%$ 程度で、それに比べると半分以下と少ない。この水素含有量と前述の SP2 構造との関係はまだ明らかでないが、図 7 によると、DLC 皮膜のダイナミック硬さを 1500 以上とするには DLC 皮膜の水素含有量を $3\text{ at}\% \sim 15\text{ at}\%$ とする必要がある。また、DLC 皮膜のダイナミック硬さを 2000 以上とするには水素含有量を $5 \sim 13\text{ at}\%$ とすることが必要である。 40

【0042】

次に、アルゴンガス (放電ガス) に添加するガスとしてアセチレンガス以外のガスを用いた場合の影響を調べた。ここでは、メタンガスと窒素ガスについて評価を行った。実験はスパッタリング装置に導入するプロセスガスをメタンガスあるいは窒素ガスに変更し、50

その他の条件は全て図 3 の時と同じにして行った。

【 0 0 4 3 】

図 8 に、実験によって得られた各種プロセスガスのガス流量と D L C 皮膜のダイナミック硬さの関係を示す。図 8 から、プロセスガスとしてアセチレンガスをを用いることにより、メタンガスをを用いる場合よりも硬質な D L C 皮膜を形成することが可能なことが分かる。また、プロセスガスとして 1 0 0 c c / m i n 以上の窒素ガスを添加すると、ガスを添加しない場合の D L C 皮膜より軟質化することが可能となる。以上のように、プロセスガスとして導入するガスの種類・流量を選択することにより、D L C 皮膜の硬さを制御することが可能である。

【 0 0 4 4 】

次に、成膜時にワークに印加するバイアス電圧が D L C 皮膜のダイナミック硬さに及ぼす影響について調べた。成膜時に、プロセスガスとしてアセチレンガスを 1 2 c c / m i n (アルゴンガスの体積比率は 9 %) 導入した。バイアス電圧を 0 から 4 0 0 V の範囲で変化させたとき、バイアス電圧の大きさと得られた D L C 皮膜のダイナミック硬さとの関係を図 9 に示す。図 9 から分かるように、バイアス電圧を印加すると印加しない場合より硬質の D L C 皮膜を形成することができ、D L C 皮膜のダイナミック硬さはバイアス電圧が 2 0 0 V 付近で最大となった。このように、バイアス電圧を制御することによっても、D L C 皮膜の硬さを制御することが可能である。

【 0 0 4 5 】

次に、本発明による摺動部材及びその製造方法について説明する。本発明による摺動部材は、摺動部に保護膜として耐摩耗性及び密着性に優れた健全な D L C 皮膜を有する。

【 0 0 4 6 】

〔実施例 1〕

図 1 0 は、本発明による摺動部材の一例の断面模式図である。この摺動部材は、基材 3 0 の上に、金属層 3 1、第 1 傾斜層 3 2、第 2 傾斜層 3 3、硬質 D L C 層 3 4 を順に積層した構造の保護膜を有する。基材 3 0 は、S C M、S C r、S K D、S K H 等の鋼材とすることができ。

【 0 0 4 7 】

硬質 D L C 層 3 4 は、これまで説明してきた 1 5 0 0 以上のダイナミック硬さを有する硬質の D L C 皮膜である。この硬質 D L C 皮膜は、成膜時にプロセスガスとしてアセチレンガスを適量添加し、バイアス電圧も高めることによって得られる皮膜である。第 2 傾斜層 3 3 は、硬質 D L C 層 3 4 の硬さをバックアップするためと、皮膜の内部応力による自己破壊を防止するため、第 1 傾斜層 3 2 側から硬質 D L C 層 3 4 側に近づくほど硬さが高くなるように硬度を傾斜させた層である。第 2 傾斜層 3 3 は、バイアス電圧とアセチレンガス添加量を徐々に変化させながら成膜することによって得られる。また、この層にも以下に述べる金属層を微量複合化させる。第 1 傾斜層 3 2 は、第 2 傾斜層 3 3 と金属層 3 1 とをつなぐための、カーボンと金属の組成傾斜層である。金属の割合は金属層 3 1 に近づくほど高い。ここでも、硬さを高めるため、バイアス電圧を印加し、プロセスガスとしてアセチレンガスを添加する。金属層 3 1 は、基材 3 0 との間の付着を高めるための金属層であり、金属としては C r、T i、T a、W、V、N b、M o あるいはそれらの合金を用いることができる。

【 0 0 4 8 】

図 1 1 は、図 1 0 に断面構造を示した積層皮膜形成のためのコーティングプロセスの例を示す図である。図 1 1 の上部に矢印で示した範囲 1、2、3、4 はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層、第 4 層の成膜を表す。

【 0 0 4 9 】

基材 3 0 上への金属層 3 1、第 1 傾斜層 3 2、第 2 傾斜層 3 3 及び硬質 D L C 層 3 4 の成膜は、図 1 及び図 2 に略示したスパッタリング装置を用いて行った。真空容器内のテーブル上にワークとして S C M 1 5 からなる基材 3 0 を配置し、真空容器内を 3×10^{-3} P a に真空排気し、ヒーターを 5 0 0 °C に設定して 3 0 分保持し、ワークを予熱した後に、

10

20

30

40

50

、放電ガスとしてアルゴンガスを約 500 cc/min の流量で供給し、炉内圧力を 1.3 Pa とし、ワークバイアス電圧を 300 V として 20 分間イオンエッチングを行い、ワーク表面を清浄化した。

【 0050 】

次に、第 1 層目の金属層 31 を成膜した。蒸発源のターゲットには Cr を用いた。成膜条件は、スパッタ出力が 2.5 kW 、バイアス電圧が 50 V 、炉内圧力が 0.3 Pa である。アセチレンガスは導入しない。成膜時間は 20 分であり、成膜された金属層 31 の膜厚は約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【 0051 】

続けて、金属層 31 の上に第 2 層目の第 1 傾斜層 32 を形成した。蒸発源のターゲットには Cr とカーボンを用いた。成膜中、図 11 に示すように、 Cr ターゲットのスパッタ出力を 2.5 kW から 0.5 kW へ時間の経過と共に次第に減少させると共に、カーボンターゲットのスパッタ出力は時間の経過と共に 0 から 4 kW に次第に上昇させた。バイアス電圧は、時間の経過と共に 50 V から 100 V に上昇させた。また、プロセスガスとしてアセチレンガスを、最初は 0 cc/min から始めて時間と共に次第に流量を増加し、第 2 層形成の最後の段階では流量 5 cc/min (アルゴンガスの体積比率は 4%) となるようにして添加した。炉内圧力は 0.3 Pa 、成膜時間は 30 分であり、成膜された第 1 傾斜層 32 の膜厚は約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

10

【 0052 】

引き続き、第 1 傾斜層 32 の上に第 3 層目の第 2 傾斜層 33 を形成した。蒸発源のターゲットには Cr とカーボンを用いた。成膜中、図 11 に示すように、 Cr ターゲットのスパッタ出力を 0.5 kW から時間の経過と共に次第に減少させて最後には 0 にすると共に、カーボンターゲットのスパッタ出力は 4 kW を維持した。バイアス電圧は、時間の経過と共に 100 V から 200 V に連続的に上昇させた。プロセスガスとしてのアセチレンガスの流量は、最初の 5 cc/min から時間の経過と共に次第に増加させ、第 3 層形成の最後の段階では 24 cc/min (アルゴンガスの体積比率は 17%) となるようにした。炉内圧力は 0.3 Pa 、成膜時間は 150 分であり、成膜された第 2 傾斜層 33 の膜厚は約 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

20

【 0053 】

最後に、第 2 傾斜層 33 の上に第 4 層目の硬質 DLC 層 34 を形成した。蒸発源のターゲットには Cr を用いた。成膜中、図 11 に示すように、 Cr ターゲットのスパッタ出力は 4 kW に維持した。バイアス電圧は 200 V に維持し、プロセスガスとしてのアセチレンガスの流量も 24 cc/min を維持した。炉内圧力は 0.3 Pa 、成膜時間は 100 分であり、成膜された硬質 DLC 層 34 の膜厚は約 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

30

【 0054 】

第 3 層 (第 1 傾斜層 32) に導入する金属の割合は、初期 (第 2 層との境界部分) で $0\sim 20\text{ at}\%$ 、終期 (第 4 層との境界部分) で 0 まで変化させる。ここで、この金属複合層中の金属含有量は、 $20\sim 40\text{ at}\%$ では Cr が炭化物を生成し、そこから皮膜の亀裂が発生するため、 $20\text{ at}\%$ 以下とすることが必要である。また、第 3 層の膜厚は、第 4 層の必要厚さが摺動環境により異なるため一概には言えないが、およそ全体の皮膜の $25\sim 75\%$ が適正範囲である。例えば第 1 層から第 4 層まで 4 層を積層した全体の膜厚が $3\text{ }\mu\text{m}$ の場合、第 3 層の膜厚は $0.75\text{ }\mu\text{m}\sim 2.25\text{ }\mu\text{m}$ が適当である。

40

【 0055 】

このように、各層のつながりを穏やかにすること、アセチレンを微量添加すること、バイアス電圧を増加させることにより、硬質で密着性の良い摺動部材用 DLC 皮膜を得ることができた。

【 0056 】

ここで、各層の必要性を確認するため、それぞれの層ごとの密着性をスクラッチテストで評価した。図 12 に、密着性評価の結果を示す。図中、横軸に示す数字は積層膜の層構成を表す。例えば左端の (1+3+4) は、第 2 層である第 1 傾斜層を除き、第 1 層、第 3 層、第 4 層を積層した膜構成を示す。

50

3層及び第4層の3層からなる積層膜を形成した試料、その右横の(1+2+4)は第3層である第2傾斜膜を省き、第1層、第2層及び第4層の3層からなる積層膜を形成した試料を表す。試料(2+3+4)は、第1層の金属層を省いた試料である。右端の試料は第1層から第4層までを備える本発明の試料である。

【0057】

また、第2層及び第3層分を組成とバイアス電圧をリニアに変化させて成膜した比較試料を作製した。図13は、比較試料作製のためのプロセスチャートである。図13の上部に矢印で示した範囲1, 2, 3, 4は、図11に示した時間範囲に対応する。この試料をスクラッチテストで評価したところ、剥離が発生し、健全な皮膜は形成されなかった。

【0058】

これらの結果から、耐摩耗性を向上させる第4層目のDLC層を健全に形成させるためには、少なくとも第2層と第3層は必要ことが分かった。また、第1層は第2層あるいは第3層ほど重要でないが、基材の表面状態のばらつきを考慮すると薄くでも形成することが望ましい。

【0059】

〔実施例2〕

図14は、本発明による摺動部材の他の例を示す断面模式図である。この摺動部材は、図10に示した摺動部材の最表面に軟質DLC層35を形成したものに相当し、連続プロセスにて硬質DLC皮膜34上に軟質DLC皮膜を成膜することにより、耐摩耗性に優れ、摩擦係数の低い摺動皮膜が得られる。

【0060】

ここで、軟質DLC層35は、硬質DLC層34より小さなダイナミック硬さを有するDLC層であり、典型的には100～1500程度のダイナミック硬さを有する。軟質DLC層35は、初期馴染み性が良く、微小摩耗により自己潤滑を行うため、相手、自分ともに摩耗が少なく、摩擦係数が低い。しかし、あまり厚いと摺動時の面圧により膜が変形し、接触面積が増加し摩擦係数が大きくなるので、膜厚は2μm以下が望ましい。

【0061】

前述のように、DLC皮膜のダイナミック硬さは、成膜時のバイアス電圧、成膜時に添加するアセチレンガスの量、あるいは成膜時に添加する窒素ガスの量を制御することにより調整可能であり、これらの方法によってDLC皮膜の硬さを連続的に変化させることが可能である。

【0062】

図15は、図14に断面構造を示した積層皮膜形成のためのコーティングプロセスの例を示す図である。図15の上部に矢印で示した範囲1, 2, 3, 4, 5はそれぞれ第1層、第2層、第3層、第4層、第5層の成膜を表す。

【0063】

第1層から第4層までの成膜プロセスは図11と同じである。図15に示したプロセスは、それに加えて第5層を形成するためのプロセスを有する。本例では、第5層の軟質DLC層35の成膜時、第4層の硬質DLC皮膜34より軟質にするため、アセチレンガスの導入量を0にし、かつ、バイアス電圧を0～50V程度にまで下げる方法をとった。第5層の軟質DLC層35の成膜時間は10分、膜厚は0.1μmであった。また、ダイナミック硬さは500であった。

【0064】

更にダイナミック硬さを下げたい場合には、第5層の成膜時に窒素ガスを導入すればよい。図16に示すように、第5層の軟質DLC層35の成膜時、アセチレンガスの導入量を0にし、バイアス電圧を0～50V程度にまで下げ、かつ、窒素ガスを1000cc/min導入した。第5層の軟質DLC層35の成膜時間は10分、膜厚は0.5μmであった。また、ダイナミック硬さは120であった。このように、窒素ガス導入量を10cc/min(アルゴンガスの体積比率は8%)とすることで、窒素ガスを導入しない場合の皮膜より約10%、1000cc/min(アルゴンガスの体積比率は8%)とすることで、

で約 50%、1000cc/min (アルゴンガスの体積比率は 83%) とすることで約 80% ダイナミック硬さを低下させることができる。

【0065】

軟質 DLC 皮膜を有しないテストピース A と有するテストピース B, C を作製し、ボールオンディスク試験を行った。テストピース A は、基材である S U J 2 製の直径 1 i n のボールの表面に本発明の実施例 1 に従う 4 層の積層構造の皮膜を形成したものである。最表面は厚さ 2 μ m の硬質 DLC 皮膜であり、そのダイナミック硬さは 2500 である。テストピース B, C は、本発明の実施例 2 のように、テストピース A の最表面の硬質 DLC 皮膜の上に更に軟質 DLC 皮膜を形成したボールである。テストピース B の最表面の軟質 DLC 皮膜は、アセチレンガスの導入を停止すると共にバイアス電圧を 50 V に低下して成膜したもので、ダイナミック硬さが 500 であり、膜厚は 0.1 μ m である。また、テストピース C の最表面の軟質 DLC 皮膜は、アセチレンガスの導入を停止して窒素ガスを 1000cc/min 導入すると共にバイアス電圧を 50 V に低下して成膜したもので、ダイナミック硬さが 120 であり、膜厚は 0.5 μ m である。一方、基材である S C M 15 製のディスクの上にテストピース A と同じ積層構造で最表面が硬質 DLC 皮膜であるコーティングを有するディスクを用意した。

【0066】

ボールオンディスク試験は、回転する前記ディスクにテストピースのボールを押しつけて行った。試験条件は、荷重：100 N (ヘルツ応力：2800 MPa)、摺動速度：1 m/s、試験距離：3.2 km、潤滑：15 W-50 オイル (0.5 cc/min) である。

【0067】

評価結果を図 17 及び図 18 に示す。図 17 は各テストピースの摩擦係数を示し、図 18 は各テストピースを用いた試験による摩耗深さを示している。軟質 DLC 層を付加したボール B, C を用いた試験においては、軟質 DLC 層を付加しないボール A を用いた場合より、摩擦係数が下がり、かつボール摩擦深さ・ディスク摩擦深さともに減少している。これは、軟質層がよりグラファイト的な構造をもっているために潤滑性に富み、またその軟らかさで、硬質ディスクとの初期馴染みを改善したためと考えられる。この結果より、硬質 DLC 層の上に軟質 DLC 層を付加することによる摺動特性の向上を図ることができることが分かる。

【0068】

【発明の効果】

本発明によると、耐摩耗性及び密着性に優れたダイヤモンドライクカーボン層を有する摺動部材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の摺動部材を製造するのに用いたスパッタリング装置の概略図。

【図 2】 ターゲット及びワークに接続された電位印加電源を示す模式図。

【図 3】 アセチレン量と DLC 皮膜のダイナミック硬さの関係を示す図。

【図 4】 DLC 皮膜を分析して得られたラマンスペクトルの典型例を示す図。

【図 5】 アセチレンガスの流量と DLC 皮膜のダイナミック硬さ及びラマンスペクトルから得た面積強度比 I (D) / I (G) の関係を示す図。

【図 6】 DLC 皮膜の電子エネルギー損失スペクトルの分析結果を示す図。

【図 7】 DLC 皮膜の水素含有量とダイナミック硬さの測定結果を示す図。

【図 8】 各種プロセスガスのガス流量と DLC 皮膜のダイナミック硬さの関係を示す図。

【図 9】 バイアス電圧の大きさと得られた DLC 皮膜のダイナミック硬さとの関係を示す図。

【図 10】 本発明による摺動部材の一例の断面模式図。

【図 11】 図 10 に断面構造を示した積層皮膜形成のためのコーティングプロセスの例を示す図。

【図 12】 密着性評価の結果を示す図

【図 1 3】 比較試料作製のためのプロセスチャート。

【図 1 4】 本発明による摺動部材の他の例を示す断面模式図。

【図 1 5】 図 1 4 に断面構造を示した積層皮膜形成のためのコーティングプロセスの例を示す図。

【図 1 6】 図 1 4 に断面構造を示した積層皮膜形成のためのコーティングプロセスの他の例を示す図。

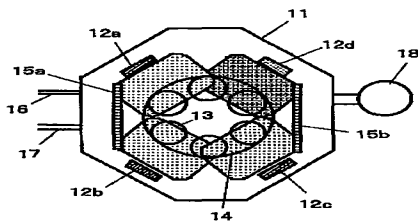
【図 1 7】 テストピースの評価結果を示す図。

【図 1 8】 テストピースの評価結果を示す図。

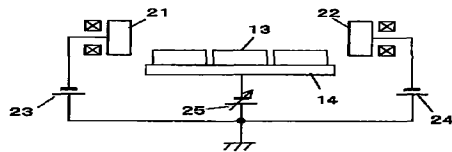
【符号の説明】

1 1 … 真空容器、1 2 a ～ 1 2 d … 蒸発源、1 3 … ワーク、1 4 … 回転テーブル、1 5 a 10
、1 5 b … ヒーター、1 6、1 7 … ノズル、2 1、2 2 … ターゲット、2 3、2 4 … 直流
電源、2 5 … 電圧可変電源

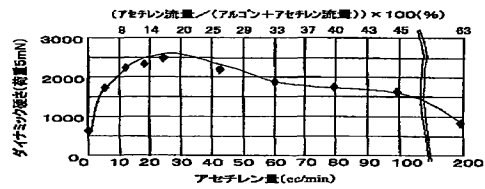
【図 1】



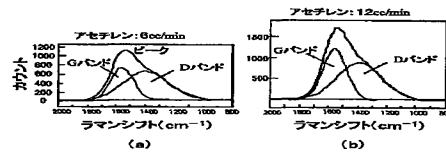
【図 2】



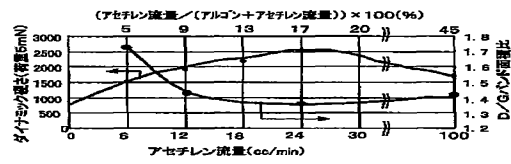
【図 3】



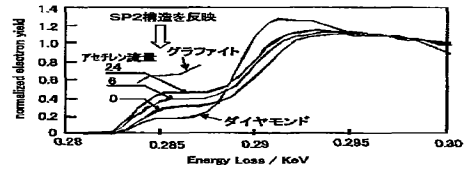
【図 4】



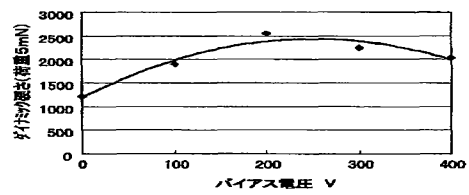
【 図 5 】



【 図 6 】



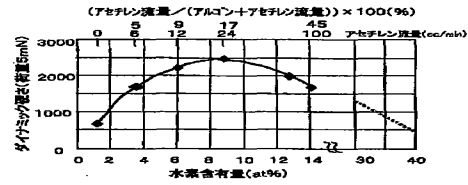
【 図 9 】



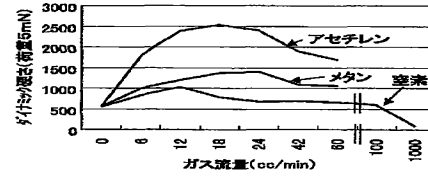
【 図 10 】



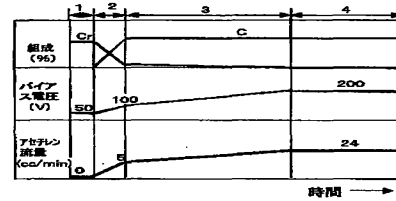
【 図 7 】



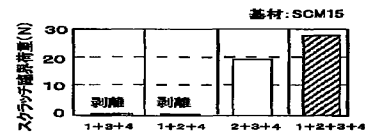
【 図 8 】



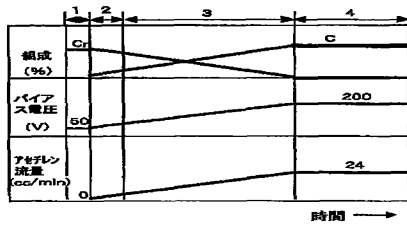
【 図 11 】



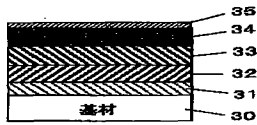
【 図 12 】



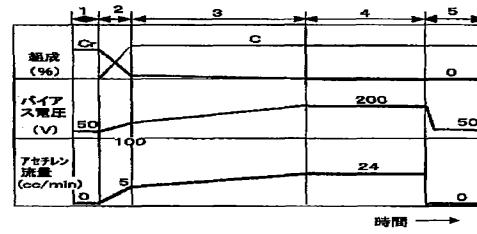
【 図 1 3 】



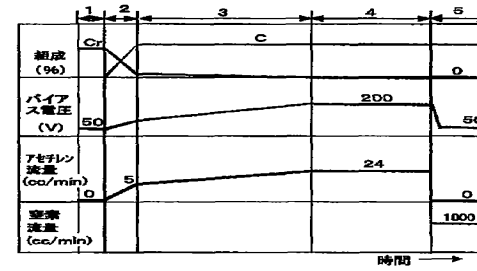
【 図 1 4 】



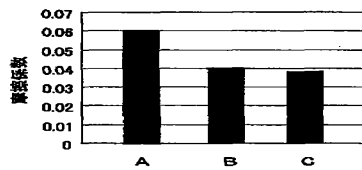
【 図 1 5 】



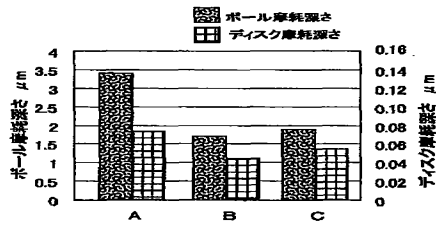
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 高柳 登

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3J044 AA02 AA14 BA01 BB20 BC06

4K029 BA02 BA07 BA11 BA16 BA17 BA34 BA64 BB02 BD04 CA05
CA06 EA05